



Francisco Moura da Costa Telles Varela

Licenciado em Engenharia Florestal e dos Recursos Naturais

Hidrotratamento de óleo de bagaço de azeitona bruto na produção de biocombustíveis líquidos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Filomena Pinto, Investigadora Principal, LNEG-UEZ
Co-orientador: Margarida Gonçalves, Professora Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Benilde Simões Mendes
Arguente: Mestre Maria Manuel Serrano Bernardo
Vogal: Doutora Maria Filomena Jesus Pinto
Vogal: Prof. Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2012

Francisco Moura da Costa Telles Varela

**Hidrotratamento de óleo de bagaço de
azeitona bruto na produção de
biocombustíveis líquidos**

Dissertação apresentada à
Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
para a obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia

Orientador: Filomena Pinto, Investigadora Principal, LNEG-UEZ
Co-orientador: Margarida Gonçalves, Professora Auxiliar, FCT/UNL

**LISBOA
2012**

FICHA TÉCNICA

Título: Hidrotratamento de óleo de bagaço de azeitona bruto na produção de biocombustíveis líquidos

Autor: Francisco Moura da Costa Telles Varela

Objectivo do presente trabalho: Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, para a obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia

Âmbito do estudo: Trabalho de investigação destinado ao estudo do processo de hidrotratamento de óleo de bagaço de azeitona bruto para obtenção de biocombustíveis líquidos

Orientação científica do trabalho: Doutora Filomena Pinto (LNEG-UEZ)

Co-orientação científica do trabalho: Professora Doutora Margarida Gonçalves (FCT/UNL-DCTB)

Contactos do autor: Travessa Henrique Cardoso Nº98 r/c Dto.1700-228 Lisboa, Portugal.

Telefone: (+351) 91 495 21 51 / 21 096 48 95

Correio electrónico: francis.telles@gmail.com

Local: Lisboa, Portugal

Ano: 2012

Copyright ©

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor.

Não é autorizada a cópia, total ou parcial, do conteúdo da presente dissertação.

É autorizada a citação do conteúdo da presente dissertação, desde que acompanhada da respectiva referência bibliográfica, de acordo com as normas internacionais de citação de trabalhos científicos.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus Pais, pelo apoio e incentivo, e por tornarem possível o meu percurso académico até ao momento.

Agradeço à Doutora Filomena Pinto, pela orientação e apoio no decurso de todo o trabalho, por entender a mesma linguagem científica e partilhar do mesmo entusiasmo que senti pelo tema, pelos conhecimentos transmitidos e pelas interessantes conversas que tivemos durante os longos ensaios experimentais.

Agradeço à Professora Doutora Margarida Gonçalves, por todo o apoio e motivação prestado durante o trabalho, pelos conhecimentos e técnicas experimentais partilhados e pela sua postura de mente aberta em relação a novas abordagens científicas e oportunidades de inovação.

À Professora Doutora Benilde Mendes, pela forma exemplar como me acolheu no Mestrado em Energia e Bioenergia, e pelo seu apoio incondicional a todos os alunos deste Mestrado.

Ao meu caríssimo colega e amigo, João Pelica, pelo seu companheirismo e apoio no trabalho laboratorial, pelas noitadas de trabalho, e pela sua boa disposição diária que contagia todo o ambiente académico.

Aos meus amigos, porque me apetece.

RESUMO

A presente dissertação tem como principal objectivo investigar através do processo de hidrotratamento de óleos vegetais (HVO), a conversão do óleo de bagaço de azeitona bruto em biocombustíveis líquidos, permitindo ao mesmo tempo encontrar uma forma de valorização alternativa ao uso alimentar deste óleo que pode apresentar elevados riscos para a saúde humana. O óleo de bagaço de azeitona bruto é um sub-produto da indústria do azeite, com composição semelhante a outros óleos vegetais e que apresenta um preço de mercado inferior a estes.

Com o objectivo de otimizar as condições do processo, foram estudadas diferentes condições experimentais: temperatura de reacção, na gama de 300-430 °C; tempo de reacção, na gama de 30-120 minutos; volume de óleo inicial, na gama de 25-80 mL; variação da atmosfera de reacção, azoto (N_2) ou hidrogénio (H_2); presença ou ausência dos catalisadores: CoMo/ Al_2O_3 comercial, NaphtaMax (FCC) e Max Olefins Additive (ZSM-5).

Os rendimentos de produtos líquidos variaram entre 73,68 e 93,48 % (m/m), sendo o maior rendimento obtido nas seguintes condições experimentais: 300 °C; 30 minutos; 50 mL óleo inicial; atmosfera H_2 ; pressão inicial 1,1 MPa; sem catalisador. Os rendimentos de produtos gasosos variaram entre 10,24 e 27,58 % (m/m), sendo o maior rendimento registado nas seguintes condições experimentais: 400 °C; 60 minutos; 50 mL óleo inicial; atmosfera H_2 ; pressão inicial 1,1 MPa; catalisador Max Olefins Additive (ZSM-5). Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa tendo-se obtido maior concentração de hidrocarbonetos no ensaio onde se utilizou o catalisador CoMo/ Al_2O_3 comercial.

Na destilação dos produtos líquidos, o maior rendimento de fracção leve (25-150 °C), com o valor de 59,73 % (m/m), foi registado nas condições experimentais: 400 °C; 90 minutos; 50 mL óleo inicial; atmosfera H_2 ; pressão inicial 1,1 MPa; sem catalisador. O maior rendimento de fracção pesada (150-309 °C), com o valor de 41,31 % (m/m), foi registado nas condições experimentais: 350 °C; 30 minutos; 50 mL óleo inicial; atmosfera H_2 ; pressão inicial 1,1 MPa; sem catalisador.

Na análise dos produtos líquidos por GC-FID, verificaram-se valores de conversão em compostos com temperaturas de eluição na gama dos hidrocarbonetos entre 95,25 % e 99,81%, nas fracções leves, e entre 28,12 % e 99,96 %, nas fracções pesadas. O maior rendimento de conversão na fracção pesada foi verificado nas condições experimentais: 400 °C; 60 minutos; 50 mL óleo inicial; atmosfera H_2 ; pressão inicial 1,1 MPa; sem catalisador.

Pela análise dos produtos líquidos por GC-MS, concluiu-se que a composição da fracção leve com maior semelhança com a gasolina mineral foi obtida nas condições experimentais: 400 °C; 30 minutos; 50 mL óleo inicial; atmosfera H_2 ; pressão inicial 1,1 MPa; sem catalisador. A composição da fracção pesada com maior semelhança com o diesel mineral foi obtida nas condições experimentais: 400 °C; 60 minutos; 50 mL óleo inicial; atmosfera H_2 ; pressão inicial 1,1 MPa; catalisador CoMo/ Al_2O_3 comercial.

Palavras-chave: hidrotratamento de óleos vegetais, HVO, óleo de bagaço de azeitona, biocombustíveis, *green diesel*, biogasolina

ABSTRACT

The main objective of the present dissertation is to study the process of hydrotreated vegetable oils (HVO) from crude olive pomace oil on the production of liquid biofuels, aiming at the same time to find an alternative use to the food purposes of this oil that can present high risks to human health. The crude olive pomace oil is a byproduct of the olive oil industry, with a composition similar to other vegetable oils and has a lower market price to those.

In order to optimize the process conditions the following experimental conditions were studied: reaction temperature in the range from 300-430 °C; reaction time in the range from 30-120 minutes; initial volume of oil in the range from 25 -80 mL; variation of the reaction atmosphere, nitrogen (N₂) or hydrogen (H₂); presence or absence of the catalysts: CoMo/Al₂O₃, NaphtaMax (FCC) and Max Olefins Additive (ZSM-5).

The yields of liquid products varied between 73.68 and 93.48 %(w/w), with the higher yield achieved in the following experimental conditions: 300 °C; 30 minutes; 50 mL of initial oil; H₂ atmosphere; initial pressure of 1.1 MPa; without a catalyst. The yields of gaseous products varied between 10.24 and 27.58 %(w/w), with the higher yield achieved in the following experimental conditions: 400 °C; 60 minutes; 50 mL of initial oil; H₂ atmosphere; initial pressure of 1.1 MPa; Max Olefins Additive (ZSM-5) catalyst. The gaseous products were analyzed by gas chromatography yielding the highest concentration of hydrocarbons the trial that used the CoMo/Al₂O₃ catalyst.

In the liquid products distillation, the higher yield of light fraction (25-150 °C), with the value of 59.73 %(w/w), was obtained in the following experimental conditions: 400 °C; 90 minutes; 50 ml of initial oil; H₂ atmosphere; initial pressure of 1.1 MPa; without catalyst. The higher yield of heavy fraction (150-309 °C), with the value of 41.31%(w/w) was obtained in the following experimental conditions: 350 °C; 30 minutes; 50 mL of initial oil; H₂ atmosphere; initial pressure of 1.1 MPa; without catalyst.

In the analysis of the liquid products by GC-FID, conversion values into compounds with elution temperature in the range of hydrocarbons were obtained, between 95.25% and 99.81% in the light fractions, and between 28.12% and 99, 96% in the heavy fractions. The higher yield of conversion in the heavy fraction was found in the following experimental conditions: 400 °C; 60 minutes; 50 mL of initial oil; H₂ atmosphere; initial pressure of 1.1 MPa; without a catalyst.

In the analysis of the liquid products by GC-MS, it was found that the composition of the light fraction with the highest similarity with gasoline was obtained in the following experimental conditions: 400 °C; 30 minutes; 50 mL of initial oil; H₂ atmosphere; initial pressure of 1.1 MPa; without a catalyst. The composition of the heavy fraction with the highest similarity with diesel fuel was obtained in the following experimental conditions: 400 °C; 60 minutes; 50 mL of initial oil; H₂ atmosphere; initial pressure of 1.1 MPa; CoMo/Al₂O₃ catalyst.

Keywords: hydrotreated vegetable oils, HVO, olive pomace oil, biofuels, green diesel, biogasoline